

**Procédé pour le dépôt par CVD d'un film d'argent sur un
substrat**

La présente invention concerne le dépôt de films minces d'argent sur divers substrats, notamment sur des substrats supraconducteurs.

L'argent est un métal peu oxydable, chimiquement assez stable, qui présente des propriétés électriques remarquables. C'est en effet le métal le plus conducteur qui soit connu ($\rho = 1.57 \mu\Omega.\text{cm}$). C'est pourquoi son utilisation sous forme de film mince présente de nombreux avantages dans le domaine des supraconducteurs à haute température critique T_c et en micro-
10 électronique. Pour les supraconducteurs hautes T_c , il a été montré qu'une couche métallique et en particulier une couche d'argent placée directement au-dessus ou en-dessous du matériau supraconducteur améliorerait de façon significative la durée de vie du dispositif, câble ou ruban. Dans le domaine
15 de la microélectronique et des écrans plats (technologie TFT = Thin Film Transistors), l'argent peut être utilisé en connectique dans les composants électroniques en remplacement de l'aluminium ou du cuivre actuellement utilisé.

Il existe divers procédés pour obtenir un dépôt
20 d'argent sur un substrat.

Un procédé consistant à faire une évaporation flash de pivalate d'argent sous forme solide a été décrit par S. Samiolenkov, et al., (Chem. Vap. Deposition, 2002, 8, n° 2, 74). Cependant, la température requise pour évaporer
25 le pivalate est au moins égale à la température de décomposition, ce qui génère des pertes de produit et un mauvais rendement.

D'autres composés ont été utilisés pour faire des dépôts d'Ag par CVD. Ainsi l'utilisation de complexes
30 (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato) argent [bis-(triméthylsilyl)acétylène, a été décrite par Chi, Kai-Ming, et al., [Chem. Vap. Deposition (2001), 7, n° 3, 117-120]. L'utilisation de précurseurs d'argent du type β -dicétonate fluoré pour déposer des films d'argent par CVD a été décrite

notamment dans JP-08053470. US-5096737 décrit des précurseurs pour le dépôt par CVD de films de divers métaux sur un substrat. Les précurseurs sont du type (COD)M(I)(hfacac), M étant Cu, Ag, Rh, Ir. Toutefois, dans tous ces procédés, 5 l'utilisation de précurseurs fluorés risque d'introduire du fluor dans les couches d'argent déposées.

Des procédés utilisant des solutions de précurseurs ont été décrits notamment par J-P Sénateur, et al., ("Pulsed Injection MOCVD of Functional Electronic Oxides", Adv. 10 Mater. Opt. Electron, 10, 155, 2000) et par H. Guillon, et al., ("Injection MOCVD, historical and state of the art", Multimetox Network Newsletter, Issue 4, November 2001, p. 3). Ces techniques ne peuvent toutefois être utilisées que pour des dépôts de métaux pour lesquels il existe des 15 précurseurs solubles dans des solvants utilisables en CVD. Or les complexes d'argent non fluorés décrits dans l'art antérieur sont généralement peu solubles dans de tels solvants.

Le but de la présente invention est de proposer un 20 procédé de dépôt d'une couche d'argent sur un substrat, par un choix approprié de réactifs permettant la dissolution d'un précurseur d'argent dans un solvant utilisable en CVD.

Le procédé selon l'invention pour le dépôt d'un film d'Ag sur un substrat consiste à effectuer un dépôt d'argent 25 par CVD sur ledit substrat à l'aide d'une solution de précurseur d'argent. Il est caractérisé en ce que :

- le précurseur d'argent est un carboxylate d'argent RCO_2Ag dans lequel R est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 7 atomes de carbone, utilisé sous 30 forme d'une solution dans un liquide organique ;

- la concentration en précurseur de la solution est entre 0,01 et 0,6 mol/l ;

- Le liquide organique comprend une amine et/ou un nitrile, et éventuellement un solvant dont la température 35 d'évaporation est inférieure à la température de décomposition du précurseur ;

- le pourcentage en volume de l'amine et/ou du nitrile dans le liquide organique est supérieur à 0,1 %.

Parmi les précurseurs d'argent, le pivalate d'argent $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{Ag}$ est particulièrement préféré. Sa température de décomposition est de 200 °C.

Parmi les solvants, on préfère les composés organiques
5 qui sont liquides à température ambiante et jusqu'à environ 200°C dans les conditions normales de pression. A titre d'exemple, on peut citer le mésitylène, le cyclohexane, le xylène, le toluène et le n-octane.

L'amine peut être choisie parmi les monoamines primaires, secondaires ou tertiaires, ou parmi les polyamines. A
10 titre d'exemple de monoamines, on peut citer la n-hexylamine, l'isobutylamine, la disecbutylamine, la triéthylamine, la benzylamine, l'éthanolamine et la diisopropylamine. Comme exemples de polyamines, on peut citer la tétraméthyl-
15 éthylènediamine.

Le nitrile peut être choisi parmi l'acétonitrile, le valéronitrile, le benzonitrile et le propionitrile.

Parmi les liquides organiques, on préfère tout particulièrement les mélanges de mésitylène avec la n-hexylamine,
20 l'isobutylamine, la diisopropylamine, la triéthylamine, l'acétonitrile, le benzonitrile ou le valéronitrile, les mélanges de propionitrile avec l'hexylamine, l'isobutylamine, la diisopropylamine ou la benzylamine, les mélanges de cyclohexane avec l'hexylamine, l'isobutylamine, la
25 diisopropylamine ou la disecbutylamine.

Le substrat sur lequel la couche d'argent est déposée peut être un matériau supraconducteur à haute T_c , une céramique dense ou une céramique poreuse, un polymère thermorésistant, un verre, MgO , LaAlO_3 , Ni , Si , AsGa , InP ,
30 SiC et SiGe .

Le procédé permet d'obtenir des dépôts d'argent ayant une épaisseur jusqu'à 800 nm.

Lors de la mise en œuvre du procédé de dépôt de couches d'argent sur un support, la composition contenant le précur-
35 seur d'argent est envoyée dans un dispositif de vaporisation par l'intermédiaire duquel elle est introduite dans une enceinte de dépôt à température élevée qui contient le support sur lequel la couche d'argent doit être déposée. Avant

son arrivée dans le dispositif de vaporisation, la composition est généralement maintenue dans un réservoir à température ambiante. La vaporisation de la composition de précurseur peut être effectuée à l'aide de divers dispositifs connus de l'homme de métier. A titre d'exemple préféré, on peut citer le dispositif décrit dans Chem. Mat. 13, 3993 (2001), commercialisé par la société Jipelec sous le nom de "InJect Système d'injection et d'évaporation de précurseurs liquides purs ou sous forme de solutions". La température du substrat à revêtir et la température dans l'enceinte de dépôt est entre 200 et 450°C. L'enceinte de dépôt est sous atmosphère d'oxygène ou sous atmosphère d'hydrogène et sous une pression inférieure ou égale à 15 Torr. L'hydrogène ou l'oxygène peuvent être introduit dans l'enceinte de dépôt sous forme d'un mélange avec N₂ dans lequel le rapport en volume H₂/N₂ ou O₂/N₂ est inférieur ou égal à 1.

Un plasma froid peut éventuellement être ajouté autour du support. Lorsque le dépôt est effectué en présence de plasma, il est suffisant que le support destiné à recevoir la couche d'argent soit maintenu à la même température qui règne dans l'évaporateur. En l'absence de plasma, il est nécessaire que ledit support soit à une température supérieure à celle de l'évaporateur, la différence de température étant au moins égale à 20°C, de préférence au moins égale à 50°C, afin d'éviter le dépôt d'argent sur les parois de réacteur. La couche d'argent peut être déposée sur le support comme première couche ou comme n^{ème} couche de métallisation pour les dispositifs électroniques nécessitant plusieurs niveaux de métallisation. Le support peut être constitué par l'un des matériaux précités pris tel quel, ou bien par l'un de ces matériaux portant une ou plusieurs couches intermédiaires. A titre d'exemple de couches intermédiaires, on peut citer les films métalliques (par exemple un film de Ni), une couche organique (par exemple un couche d'un matériau polymère), ou les couches de diffusion constituées par un matériau choisi par exemple parmi TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN et WSiN.

L'épaisseur de la couche d'argent qui se dépose sur le support dépend de la concentration de la composition de précurseur, du débit de cette composition lors du passage dans le dispositif de vaporisation, de la durée de la vaporisation, des températures respectives dans le réacteur et sur le support. De manière générale, on utilise des compositions moins concentrées et/ou de débits plus faibles pour l'obtention de couches fines, et des compositions plus concentrées et/ou des débits plus élevés pour l'obtention de couches épaisses. Par couche fine, on entend généralement une couche ayant une épaisseur inférieure à ou égale à 50 nm, dite couche de nucléation. Par couche épaisse, on entend généralement une couche ayant une épaisseur entre 50 nm et 1 μ m.

Pour l'obtention de couches épaisses, l'on peut utiliser les compositions dans un solvant à coefficient de dissolution élevée, à une concentration en précurseur proche de la saturation. La concentration doit rester inférieure à la valeur à saturation, afin d'éviter la reprécipitation du précurseur qui aurait pour effet de gêner la vaporisation.

Pour l'obtention de couches minces, on peut utiliser les solvants dans lesquels la solubilité du précurseur est plus faible. On peut également utiliser un liquide organique non solvant du précurseur et chimiquement inerte vis-à-vis du précurseur pour diluer une composition de précurseur selon l'invention.

La mise en œuvre du procédé de l'invention pour le dépôt de couches d'argent par CVD permet d'obtenir des couches d'argent de bonne qualité ayant une bonne adhérence au support sur lequel elles sont déposées.

La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Les exemples ont été réalisés à l'aide d'un réacteur CVD constitué par un dispositif "InJect" précité, couplé à une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur. Ledit dispositif "InJect" comprend quatre parties principales : le réservoir de stockage de la solution, un injecteur relié par une ligne d'alimentation au réservoir de stockage et muni

d'un dispositif de commande électronique, une ligne d'alimentation en gaz vecteur ou porteur neutre (par exemple l'azote) et un évaporateur. L'enceinte de dépôt chimique en phase vapeur, qui contient le substrat à revêtir, comprend
5 des moyens de chauffage, une alimentation en oxygène ou en hydrogène, et des moyens de pompage et de régulation de la pression réduite. L'évaporateur est connecté à l'enceinte de dépôt chimique en phase vapeur par une canalisation qui est munie de moyens de chauffage et qui est maintenue à la même
10 température que l'évaporateur. L'enceinte de dépôt chimique en phase vapeur et le substrat à revêtir qui y est placé sont maintenus à une température supérieure à celle de l'évaporateur. La solution de précurseur d'argent est introduite dans le réservoir maintenu à une pression de 1
15 bar, puis propulsée à partir dudit réservoir grâce à l'injecteur par différence de pression dans l'évaporateur qui est maintenu sous vide. Le débit d'injection est contrôlé par l'injecteur que l'on peut considérer comme une microélectrovanne et qui est commandé par un ordinateur.

20

Exemple 1

A l'aide d'une solution de mésitylène-diisopropylamine contenant 1,25% en volume de diisopropylamine et 0,03 mol/l de pivalate d'argent, on a déposé un film d'argent sur un substrat placé dans l'enceinte de dépôt à 250°C sous une
25 pression de 7,5 Torr. La solution de pivalate est évaporée à 150°C et envoyée dans l'évaporateur avec un débit de 16 ml/h, en même temps que de l'oxygène gazeux avec un débit de 6 ml/min ($O_2/N_2 = 0,075$) et de l'azote avec un débit 80 ml/min.

30 Deux échantillons ont été préparés selon ce procédé, l'un avec un substrat monocristallin de MgO, l'autre avec un substrat monocristallin de $LaAlO_3$.

Pour les deux échantillons, on a obtenu un film d'argent adhérent de bonne qualité avec une épaisseur de
35 320-365 nm.

Les figures 1a et 1b représentent les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface du

dépôt d'Ag obtenu sur le substrat MgO sous différents grossissements.

Les figures 2a et 2b représente les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface du
5 dépôt d'Ag obtenu sur le substrat LaAlO_3 sous différents grossissements.

La figure 3 représente le diagramme de diffraction des RX du dépôt obtenu sur le substrat monocristallin de MgO. N représente le nombre de coups, en unités arbitraires. 20
10 représente l'angle de diffraction, en degrés.

Exemple 2

On a reproduit le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, en remplaçant la diisopropylamine par la n-hexylamine, respectivement avec un substrat monocristallin de MgO, et
15 avec un substrat monocristallin de LaAlO_3 .

Pour les deux échantillons, on a obtenu un film d'argent adhérent de bonne qualité avec une épaisseur d'environ 300 nm.

Exemple 3

20 A l'aide d'une solution de mésitylène-diisopropylamine contenant 12,08% en volume de diisopropylamine et 0,05 mol/l de pivalate d'argent, on a déposé un film d'argent sur un substrat monocristallin de Si maintenu à 300°C et placé dans l'enceinte de dépôt à 150°C sous une pression de 7,5 Torr.
25 La solution de pivalate a été évaporée à 150°C et envoyée dans l'évaporateur avec un débit de 8,5 ml/h, en même temps que de l'hydrogène gazeux avec un débit de 30 ml/min ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 0,13$) et de l'azote avec un débit 230 ml/min.

Un film d'argent ayant une épaisseur de 250 nm a été
30 déposé en 35 minutes, avec une vitesse de croissance de 0,43 $\mu\text{m/h}$.

Exemple 4

A l'aide d'une solution de mésitylène-diisopropylamine contenant 2,5% en volume de diisopropylamine et 0,06 mol/l
35 de pivalate d'argent, on a déposé un film d'argent sur un substrat maintenu à 320°C et placé dans l'enceinte de dépôt

à 150°C sous une pression de 7,5 Torr. La solution de pivalate a été évaporée à 150°C et envoyée dans l'évaporateur avec un débit de 37 ml/h, en même temps que de l'oxygène gazeux avec un débit de 71 ml/min ($O_2/N_2 = 0,8875$) et de
5 l'azote avec un débit 80 ml/min.

Deux échantillons ont été préparés selon ce procédé, l'un avec un substrat monocristallin de Si, l'autre avec un substrat SiO_2/Si . Un film d'argent ayant une épaisseur de 150 nm a été déposé en 8 minutes, avec une vitesse de
10 croissance de 1,125 microns/h.

Pour les films obtenus dans les exemples 2 à 4, l'aspect des clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface du dépôt d'Ag est identique à ceux qui sont reproduits sur les figures 1a, 1b, 2a et 2b.

Revendications

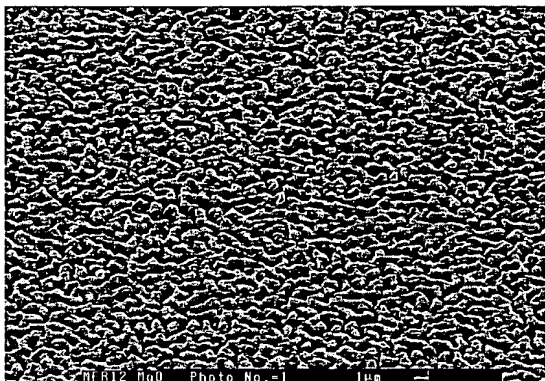
1. Procédé de dépôt d'un film d'argent sur un substrat, consistant à effectuer un dépôt d'argent par CVD sur ledit substrat à l'aide d'une solution de précurseur d'argent, caractérisé en ce que :
- le précurseur d'argent est un carboxylate d'argent RCO_2Ag dans lequel R est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 3 à 7 atomes de carbone, utilisé sous forme d'une solution dans un liquide organique ;
 - la concentration en précurseur de la solution est entre 0,01 et 0,6 mol/l ;
 - Le liquide organique comprend une amine et/ou un nitrile, et éventuellement un solvant dont la température d'évaporation est inférieure à la température de décomposition du précurseur ;
 - le pourcentage en volume de l'amine et/ou du nitrile dans le liquide organique est supérieur à 0,1 %.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur d'argent est le pivalate d'argent $(\text{CH}_3)_3\text{C-CO}_2\text{Ag}$.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est un composé organique liquide à température ambiante et jusqu'à environ 200°C dans les conditions normales de pression.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le mésitylène, le cyclohexane, le xylène, le toluène et le n-octane.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine est une monoamine choisie parmi la n-hexylamine, l'isobutylamine, la diisobutylamine, la triéthylamine, la benzylamine, l'éthanolamine et la diisopropylamine.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine est une polyamine.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrile est choisi parmi l'acétonitrile, le valéronitrile, le benzonitrile et le propionitrile.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est formé par un matériau choisi parmi

les matériaux supraconducteurs à haute T_c , les céramiques, les polymères thermorésistants, les verres, MgO , $LaAlO_3$, Ni , Si , $AsGa$, InP , SiC et $SiGe$.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en
5 ce que la température du substrat à revêtir est entre 200 et 450°C.

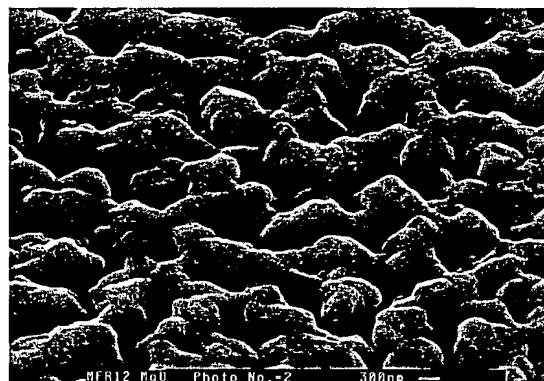
10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre sous atmosphère d'oxygène ou sous atmosphère d'hydrogène.

10 11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un plasma froid est ajouté autour du substrat.

Fig. 1

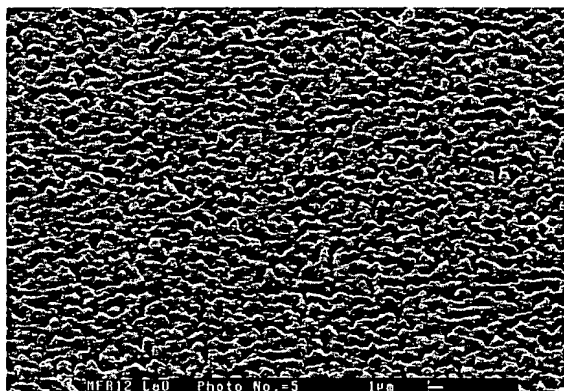
1 μm

(a)



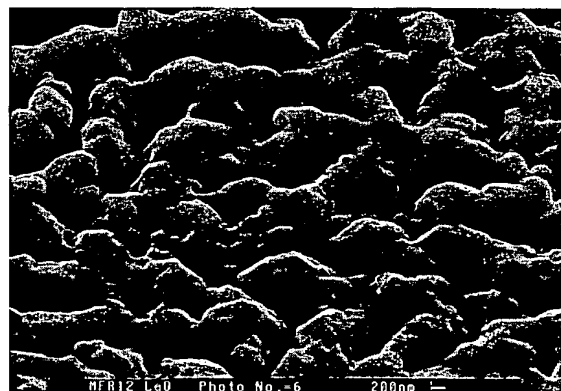
300 nm

(b)

Fig. 2

1 μm

(a)



200 nm

(b)

fig. 3

